

A crystalline inorganic anion-exchanger

The present invention relates to a crystalline inorganic anion-exchanger which can be manufactured readily and has high-thermal resistance, non-swelling property and significantly high ion exchange capacity.

The crystalline inorganic anion-exchanger, having a general formula $M^{2+}_{x,y}(OH)_{2x+3y-z}(A^{n-})_z \cdot aH_2O$, can be obtained by reacting a compound including M^{2+} , a compound including M^{3+} , a compound including A^{n-} ($n=1$ to 4) and a material providing OH^- in a fluid medium, wherein M^{2+} , M^{3+} , A^{n-} and a denote each of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} ; each of Al^{3+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} ; univalent to quadrivalent anions; and positive number; respectively, where parameters x , y , z are determined from $0 \leq y/4 \leq 4$, $1/4 \leq z/x+y \leq 1/2$, where, z is total equivalent weight of anions A^- , A^{2-} , A^{3-} , and A^{4-} .

The reaction is carried out with vigorously-stirring at about 350 degrees C or less, under about 300 atm or less in air pressure. Preferably, the reacting system may be kept a pH of 6 or higher. By filtering and rinsing, impurities are removed from the obtained refractory precipitate. Then, the rinsed precipitate is dried at 150 degrees C or less.

⑤ Int. Cl²

B 01 J 1/04//
C 02 C 5/08
B 01 D 53/00

⑥ 日本分類

13(9)F 12
13(7)A 21
91 C 91
13(7)A 31

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭52-3353

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和52年(1977)1月27日

庁内整理番号 7433-4A

発明の数 1

(全 9 頁)

1

⑩ 結晶性無機陰イオン交換体

⑪ 特 願 昭46-105183

⑫ 出 願 昭46(1971)12月25日

公 開 昭48-69780

⑬ 昭48(1973)9月21日

⑭ 発 明 者 宮田茂男

高松市屋島西町305

同 志浩倫敏

同所

同 鈴木隆文

高松市池田町398

⑮ 出 願 人 協和化学工業株式会社

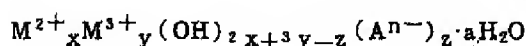
東京都中央区日本橋茅場町2の
20

⑯ 代 理 人 弁理士 坂本栄一

(公害防止関連技術)

⑰ 特許請求の範囲

1 一般式



(ここに、

M^{2+} は、Mg、Ca、Zn、Cu、Niのイオン

M^{3+} は、Al、Fe、Crのイオン

A^{n-} は、1~4価の陰イオン

aは正数を表わし、

x、y、zはそれぞれ次の条件を満足する。

$$0 \leq \frac{y}{x} \leq 4, \quad \frac{1}{4} \leq \frac{z}{x+y} \leq \frac{1}{2}$$

ただし、

zはアニオン A^- 、 A^{2-} 、 A^{3-} 、 A^{4-} の合計
当量である)

で表わされる結晶性無機陰イオン交換体。

発明の詳細な説明

本発明は、結晶性無機陰イオン交換体に関する

ものである。

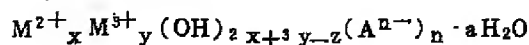
本発明の結晶性無機陰イオン交換体は、イオン
交換、吸着への各種用途、たとえば水溶液からの
純水製造、各種産業廃液の処理、陰イオンの回収、
5 イオン交換性、吸着性を利用する医薬用等に、ま
た、気体中のイオン性、吸着性成分の除去、脱臭、
大気汚染防止等に、さらにイオン交換性およびイ
オン交換性に基く緩衝作用、吸着作用を利用する
各種用途に広く用いられる。

10 従来、イオン交換体としては、各種のものが知
られ、すでにいろいろの種類のもが実用されて
いる。すなわち陰イオン交換樹脂としては、架橋
構造のポリスチレンのアミン誘導体、フェニレン
ジアミン-ポリホルムアルデヒド系樹脂、フェニ
15 レンジアミン-ポリアルキレン-ポリアミン-ホルム
アルデヒド樹脂などが知られているが、これらの
陰イオン交換樹脂の製法は、製造条件の調整が複
雑で、製造費がかさみ、また膨潤性が大で、熱に
対し弱い欠点がある。

20 これに対し本発明により提供される陰イオン交
換体は、製造が容易で、耐熱性、非膨潤性であり、
かつ交換容量が著しく大きいという利点を有して
いる。

本発明は一般式

25



(ただし、

M^{2+} は、Mg、Ca、Zn、Cu、Niのイオン

30 M^{3+} は、Al、Fe、Cr、のイオン

A^{n-} は、1~4価の陰イオン

aは正数を表わし

x、y、zはそれぞれ次の条件を満足する。

35 $0 \leq \frac{y}{x} \leq 4, \quad \frac{1}{4} \leq \frac{z}{x+y} \leq \frac{1}{2}$

ただし、

zは、アニオン A^- 、 A^{2-} 、 A^{3-} 、 A^{4-} の合

3

4

計当量である。)

を有する菱面体構造の結晶性無機物質からなる陰イオン交換体に関するものである。

* 本発明陰イオン交換体は粉末X線回折により容易に他の化合物と区別、同定できる。つぎにその

* 粉末X線回折を第1表に示す。

第 1 表

本発明交換体の粉末X線回折

測定条件: Cu-K α , Ni フィルター

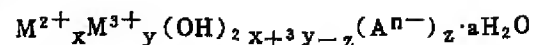
2 θ	d (Å)	I / I ₀	hkl
11.26 ~ 8.50	7.85 ~ 10.39	100	006
22.7 ~ 17.04	3.91 ~ 5.20	39	0012
34.47 ~ 25.65	2.60 ~ 3.47	20	0018, 024
38.95	2.31	21	
46.12	1.97	22	
51.90	1.76	4	
55.30	1.66	4	
60.45	1.53	9	
61.80	1.50	11	

注 2 θ : 回折角
d Å: 面間隔
I / I₀: 相対強度
hkl: ミラー指数

第1表に示すように陽イオンの種類および陰イオンの大きさ、特に後者によりC軸方向の格子定数が伸縮するが、それ以外の方向の格子定数においては、C軸方向のそれに比べて無視できる程度のものである。従つて第1表または第1、第2図を標準パターンとして、本発明イオン交換体と他物質とを容易に区別できる。なお第1表に掲げる(006)面のdの最大値は、この値に限定されず、陰イオンの大きさに対応して、これより大きくなる。例えば、アントラキノンバイオレットの場合約22 Åである。

本発明結晶性無機陰イオン交換体は、前述のとおり製造が容易で、不溶耐熱性(約300℃まで安定)非膨潤性で、かつ交換容量が大きく(1.3 ~ 3.0 meq/g)、従来の陰イオン交換体に比較して、著しく選択性が異なる等の優れた特徴を持っている。

本発明のイオン交換体、すなわち一般式



(式中の記号は前述のとおり)

で表わされる結晶性物質はつぎのようにして製造される。

- (イ) 2価の陽イオンM²⁺の化合物
- (ロ) 3価の陽イオンM³⁺の化合物
- (ハ) 陰イオンAⁿ⁻ (ただし、n=1~4)の化合物
- (ニ) OH⁻を与える物質

を液状媒体中で、

$$0 \leq \frac{y}{x} \leq 4 \text{ で、かつ、 } \frac{1}{4} \leq \frac{z}{x+y} \leq \frac{1}{2} \text{ となるよ$$

うに反応せしめることにより前記一般式を有する

5

結晶性無機陰イオン交換体を得ることができる。

反応は充分な攪拌の下に約350℃、約300 atm以下の圧力で、好ましくは、反応系のpHを6以上に保つて行なわれる。得られた難溶性沈殿を濾過し、次に水洗して不純物を除去し、150℃以下の温度で乾燥する。

上記製造に用いられる M^{2+} 、 M^{3+} の化合物とは、前記した金属類のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩、アルコール塩、アルカリ金属アルミニウム塩、水酸化物、塩基性炭酸塩、炭酸塩、10塩基性有機酸塩、酸化物等である。

また陰イオン A^{n-} の化合物とは、1~4価の無機陰イオン、たとえば Cl^- 、 CN^- 、 NO_3^- 等の化合物、S、Cr、Si、Sn等の酸素酸あるいは金属ハロゲン酸、 CO_3^{2-} 等、リン酸、ホウ酸、フエロシアン化カリ、フェリシアン化カリ等、および $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ の中のいずれか1種または2種以上の官能基を1~4個持つ有機化合物およびそれらの誘導体で、好ましくは1価の無機陰イオンである。

OH^- を与える物質としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはそれらの酸化物、水酸化物、炭酸塩、およびアンモニア水、アンモニアガス等である。

温度は通常常温以上350℃以下であればよい25が、原料が不溶性の場合は、60~350℃で3~5時間加熱する。また反応圧力は常圧でよいが場合により300 atm以下に加圧してもよい。反応系のpHは6以上とするのが望ましいが特に制限はない。

上記製造法の実施に当つては、バッチ式および連続式のいずれの方式も採用しうるが、連続式の方が再現性にすぐれ、かつ生成物の結晶化度が安定するので工業的に有利である。この場合は、 M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{n-} および OH^- の水溶液または懸濁液をそれぞれ別個に用い、あるいは M^{2+} と M^{3+} の混合溶液または懸濁液を A^{n-} 、 OH^- の単独溶液または、混合溶液と共に用いることができる。バッチ式で行う場合操作の順序は種々に変更することが可能である。たとえば、40 M^{2+} の化合物xモルと M^{3+} の化合物yモルを水性媒体中で混合し、溶解または懸濁せしめた後、 A^{n-} の化合物ならびに OH^- を生成しうる物質を加えて反応せしめても良く、また M^{2+} の化合

6

物xモルを水中で OH^- を与える化合物と反応せしめて $M^{2+}(OH)_2$ を生成させ、次いでこれに M^{3+} の化合物yモル、 A^{n-} の化合物zモルおよび OH^- を与える物質を加えて反応せしめてもよい。上記において、 M^{2+} もしくは M^{3+} の対イオンが A^{n-} に相当するときは特に A^{n-} の化合物として供給しなくてもよい場合がある。

反応後、固液を分離し、水洗した後、150℃以下で乾燥する。

生成物の結晶化を促進するためには、前述の如く、反応を高温、高圧下に行うとよいが、この目的は上記により得られた生成物のスラリーを約150℃~350℃、300 atm以下の高温、高圧下で充分な攪拌のもとに処理しても達成できる。処理時間は通常約5~15時間であればよい。終了後、常温、常圧下にかえして、オートクレーブより取り出し、これを濾過、水洗乾燥する。この方法により目的に応じて結晶の大きさをコントロールすることができる。

次に、これらの実施態様を以下の実施例で説明する。

実施例 1

硝酸マグネシウム $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ とを水に溶かし、各々 $Mg^{2+} = 0.75 M/l$ 、 $Al^{3+} = 0.25 M/l$ の濃度の混液を調製する。この溶液と、3.5 M/lの水酸化ナトリウム溶液とを定量ポンプを使つて容量2.5 lのステンレス製反応槽（予め1 lの水を入れ、ケミスターラーで強く攪拌しておき、液温を25℃にコントロールする。）にマグネシウムとアルミニウムの混液を40 ml/minに一定して、水酸化ナトリウム溶液を約26 ml/minで反応系のPHを10.0~10.2にコントロールする。この反応槽にはオーバーフロー装置が付いており、反応を約2時間行い、得られた白色沈殿を減圧濾過し、イオン交換水で十分に洗滌する。得られた脱水物を80℃で24時間乾燥する。

えられた生成物を0.5 M/lの Na_2CO_3 で充分洗滌し、 NO_3^- を CO_3^{2-} にイオン交換し、過剰の Na_2CO_3 を1 M/lのHClで滴定して、交換容量を求めると3.0 meq/gであつた。すなわち、このイオン交換容量は炭酸イオンを除く陰イオンで、以下の実施例においても同様である。次に生

7

8

成物の組成式ならびに計算の基礎を示す。



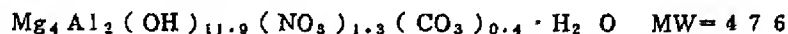
イオン交換容量 $1.9/633 = 3.0 \text{ meq/g}$ 5*実施例 2

$$\frac{z}{x+y} = \frac{2.3}{8} = 0.288 \quad \frac{\text{Al}}{\text{Mg}} = \frac{1}{3}, \quad (0.06)$$

面の $d = 8.50 \text{ \AA}$ であつた。

この NO_3^- 型 アニオン交換体 5g (交換容量 1.5 meq/g) を 100 ml 容エルレンマイヤー 10 フラスコに採り、交換するアニオン溶液を入れ、一定温度 (30°C または 25°C) で 1 時間時々かきまぜながら放置する。

平衡状態におけるアニオンの分析結果から分配律 K を求めると、 $K \frac{\text{Cl}}{\text{NO}_3} = 1.7$ であつた。また 15 同様の方法で Br^- について求めると、 $k \frac{\text{Br}}{\text{NO}_3} = 4.2$ であつた。参考に Dowex 11 のアニオン交換序列を示すと $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ の順であり、本発明物の $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ と異つた選択性を示す。* 本物質の組成式は



イオン交換容量 $1.3/476 = 2.7 \text{ meq/g}$

$$\frac{z}{x+y} = 0.350 \quad d \text{ \AA} = 8.47 \text{ \AA} \quad \text{Mg/Al} =$$

2 であつた。

また、本物質を実施例と同じ方法で Cl^- との分配律を 30°C 、 60°C 、 90°C で求めると、各温度における分配律は次の通りであつた。

温度	分配律 $K \frac{\text{Cl}}{\text{NO}_3}$
30°C	1.7
60°C	2.5
90°C	2.3

この様に本発明物は熱に対して安定でむしろ高温側の方が分配律が高くなる。Dowex I、

* Dowex II の耐熱温度が、 OH^- 型で 50°C 、 30°C 、 Cl^- 型で 150°C であることを考えると、本物質の安定なことがよく判る。

実施例 3

硝酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の混液

($\text{Mg}^{2+} = 1.0 \text{ M/l}$ 、 $\text{Al}^{3+} = 0.25 \text{ M/l}$)

30 と、 3.5 M/l の水酸化ナトリウムをを実施例 2 と同じ装置条件で反応させる。供給量は各々 40 ml/min 、約 32 ml/min 、反応系の PH は

$10.6 \sim 10.8$ 、温度は $50 \sim 52^\circ\text{C}$ に保つて 1

時間反応させる。得られた白色沈殿を減圧ろ過後 35 イオン交換水で十分に洗滌する。これを 100°C で 10 時間乾燥する。

* えられた生成物の組成式は次のとおりである。



$$\frac{z}{x+y} = \frac{3.1}{9.8} = 0.316$$

イオン交換容量 2.2 meq/g

$d = 8.57 \text{ \AA}$ $\text{Mg/Al} = 3.9$ であつた。

本物質の種々の PH における分配律と交換容量を次の様に求めた。

100 ml 容エルレンマイヤーフラスコに本物質 5g と NaCl (1.5 meq/100 ml) とを加え系

9

10

のPHを1M/ℓ-HClと1M/ℓ-NaOH *時間続け平衡に達せしめる。
 で目的のPHに調節し、時々かきまぜ30℃で1* その結果を次に示す。

交換イオン	交換イオン濃度 meq/100ml	PH	分配律 $K_{\text{NO}_3}^{\text{Cl}}$	交換容量
Cl	2.5	1.0	1.3	1.7
Cl	1.5	3.0	1.5	2.2
Cl	1.5	5.8	1.8	2.2
Cl	1.5	8.5	1.8	2.2
Cl	1.5	10.5	1.8	2.2
Cl	1.5	13.0	1.3	1.7
Cl	1.5	14.0	0.8	0.9

*1 OH⁻の補正を行っていない値であり、実際はこの値より大きい。

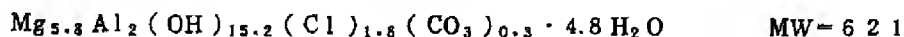
*2 OH⁻の補正を行っていないため実際より小さい値が出た。

PH 3を越えるとMgの溶出、PH 13を越え20M/ℓの水酸化ナトリウムとを実施例1と同じ装
 るとAlの溶出が起つた。

以上の事実よりPH 3～13までの範囲は安定
 で、交換容量、分配律共に殆んど変らない。

実施例 4 塩化マグネシウムMgCl₂・6H₂Oと塩化アル

ミニウムAlCl₃・6H₂Oとの混液(Mg²⁺ = 1.2M/ℓ、Al³⁺ = 0.4M/ℓ)と、4.0
 塩化アルミニウムとを50℃で24時間乾燥する。
 えられた生成物の組成式は次のとおりである。



$$\frac{z}{x+y} = \frac{2.4}{7.8} = 0.308$$

交換容量 2.9 meq/g

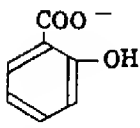
$$d = 8.04 \text{ \AA}$$

Mg/Al = 2.9であつた。

種々のアニオンとの分配律を測定すると次の通りであつた。

11

12

交換イオン	交換イオン濃度 meq/100ml	温 度	分配律 K_{C1}^{An-}
NO_3^-	1.5	30℃	0.4
SO_4^{2-}	3.0	30℃	54.5
Br^-	1.5	30℃	1.7
CH_3COO^-	1.5	30℃	0.2
F^-	1.5	30℃	2.3
	1.5	30℃	0.4
CO_3^{2-}	6	30℃	∞
CN^-	1.5	30℃	4.7
SO_3^{2-}	6	30℃	∞
CrO_4^{2-}	6	30℃	∞

この表から判る様に、従来のアニオン交換体と20メリウムとを実施例1と同じ装置、方法で反応させる。分配律は著しく異なり、本物質の特異性を示している。

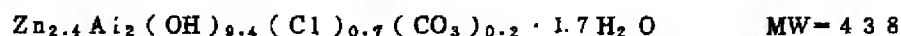
また、 CN^- とか SO_3^{2-} 、 CrO_4^{2-} との分配律が高いことから、公害源となる廃液処理に威力を発揮する。

実施例 5

塩化亜鉛 ZnCl_2 と塩化アルミニウム

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ との混液 ($\text{Zn}^{2+} = 0.2 \text{ M/l}$ 、 $\text{Al}^{3+} = 0.2 \text{ M/l}$)と、2.0 M/lの水酸化カス

各供給量を2.5 ml/min、約1.2 ml/minとし、反応系のPHを8.5~8.7、温度を23~25℃に保つて、反応を0.5時間行う。得られた白色沈殿を減圧ろ過後、イオン交換水で十分に洗滌し、68℃で24時間乾燥する。えられた生成物の組成式は次のとおりである。



$$\frac{z}{x+y} = \frac{1.1}{4.4} = 0.250$$

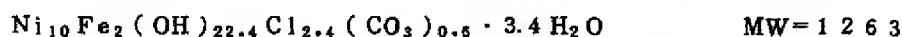
交換容量 1.6 meq/g $d = 7.81 \text{ \AA}$

$\text{Z}/\text{Al} = 1.2$ であつた。

実施例 6

容量2 lのステンレス製反応槽に、2 Mの水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と0.4 Mの水酸化第2鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ とをイオン交換水および6 Mの塩化カス

*ナトリウムと共に加え、1 N-HCl または1 N-NaOHでPHを6.8~7.0に調節する。この懸濁液をケミスターラーで攪拌しながら、反応槽をヒーターに乗せ2時間費して80℃まで昇温させ、更にこの温度で2時間加熱する。冷却後、減圧下、ろ過し、イオン交換水で十分に洗滌し、80℃で12時間乾燥する。えられた生成物の組成式は次のとおりである。



$$\frac{z}{x+y} = \frac{3.6}{12} = 0.300$$

交換容量 1.9 meq/g $d = 7.90 \text{ \AA}$

$\text{Ni}/\text{Fe} = 5.0$ であつた。

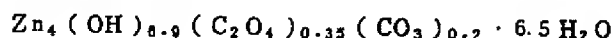
13

14

実施例 7

塩化亜鉛 ZnCl_2 の 0.8 M/ℓ 溶液とシュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.2 M/ℓ 溶液とを、2 M/ℓ の水酸化ナトリウムの溶液と共に容量 2 ℓ のステンレス製反応槽（予め 1 ℓ の水を入れケミスターラーで強く攪拌し、温度を 15～17℃ に保つ）に各供給量をそれぞれ 40 ml/min、25 *

* ml/min、約 25 ml/min とし、定量ポンプを使って供給し反応系の PH を 7.5～7.7 に保つて、反応を 1 時間行う。得られた白色沈殿を減圧ろ過し、イオン交換水で十分に洗滌し、60℃ で 12 時間乾燥する。
えられた生成物の組成式は次のとおりである。



MW=538

$$\frac{z}{x+y} = 0.275$$

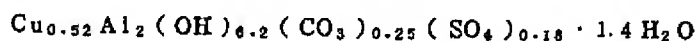
交換容量 1.3 meq/g d = 1.039 A であつた。

実施例 8

硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ との混液 ($\text{Cu}^{2+} = 0.1$ M/ℓ、 $\text{Al}^{3+} = 0.4$ M/ℓ) と、0.2 M/ℓ の炭酸ソーダ溶液および 2 M/ℓ の水酸化ナトリウ*

※ウムの溶液とを、各々の供給量を 40 ml/min、20 ml/min、約 20 ml/min とし、反応系の PH を 6.2～6.4、温度を 20～22℃ に保つて、実施例 1 と同じ装置方法で反応を 0.5 時間行う。
得られた緑色沈殿を減圧ろ過後、0.2 M/ℓ の炭酸ソーダで充分で洗滌する。これを 40℃ で 10 時間真空乾燥する。

えられた生成物の組成式は次のとおりである。



MW=250

$$\frac{z}{x+y} = 0.341$$

本物質の CO_3^{2-} 含量を分析すると、1.4 meq/g であつた。また、本物質と SO_4^{2-} イオンとを平衡させ分配律を測定すると

$$\frac{\text{KSO}_4}{\text{KCO}_3} = 0.03 \text{ であつた。}$$

$$d = 7.85 \text{ A} \quad \text{Cu/Al} = 0.26 \text{ であつた。}$$

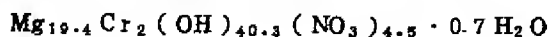
実施例 9

硝酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と硝酸クロム $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ との混液 ($\text{Mg}^{2+} = 1.0$ M/ℓ、 $\text{Cr}^{3+} = 0.2$ M/ℓ) と、8 M/ℓ のアンモニア水とを定量ポンプを使って容

容量 2 ℓ のステンレス製反応槽（実施例 1 と同じ装置）に供給する。そして反応系の PH を 8.0～8.5 に保つ様に金属塩の混液を 40 ml/min に一定し、アンモニア水を約 16 ml/min で調節する。

温度を 40～42℃ に保ち反応を約 1 時間行い得られた紫色の懸濁液 1 ℓ をとり、これをオートクレーブで 150℃ で 4 時間処理する。冷却後、減圧ろ過し、イオン交換水で十分に洗滌し、70℃ で 12 時間乾燥する。

えられた生成物の組成式は次のとおりである。



NW=1552

$$\frac{z}{x+y} = \frac{4.5}{21.4} = 0.210$$

交換容量 2.9 meq/g d = 7.87 A

$$\text{Mg/Cr} = 9.7 \text{ であつた。}$$

図面の簡単な説明

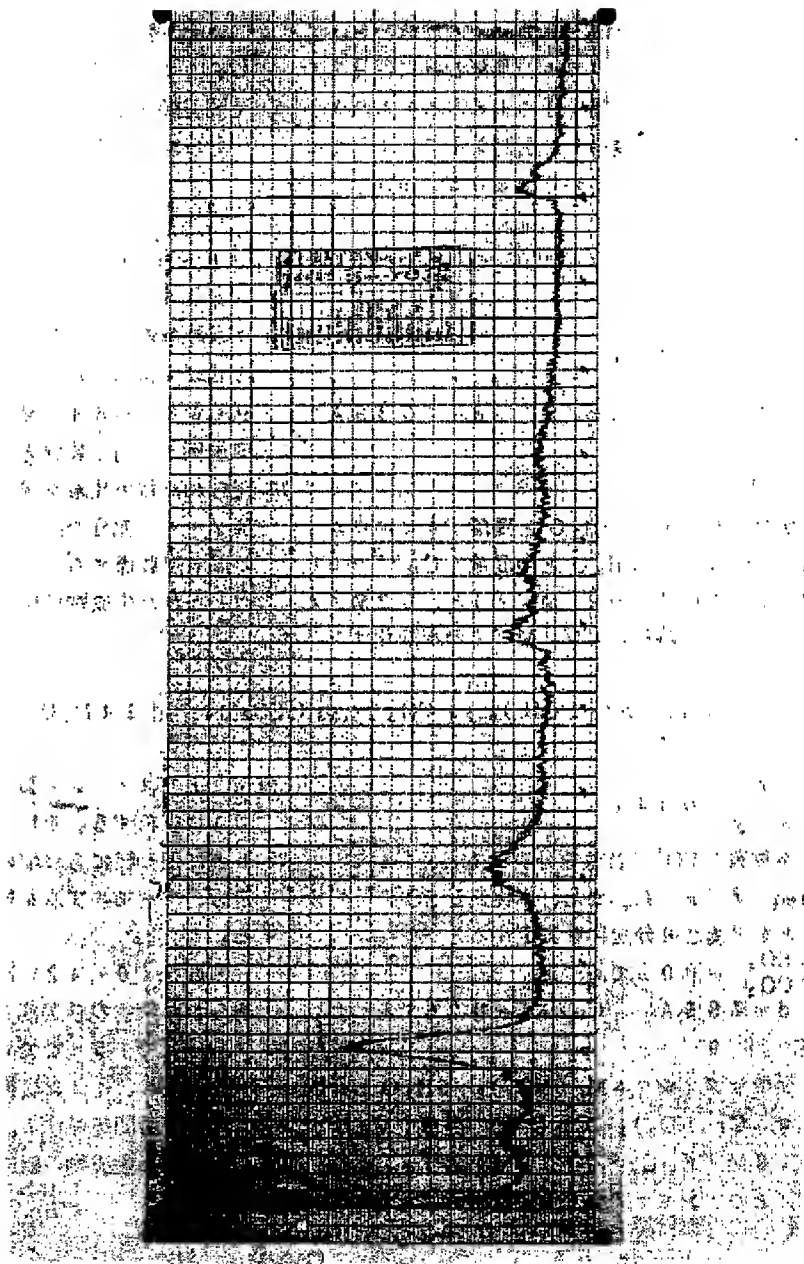
添付図面は、本発明陰イオン交換体の X 線回折図で、第 1 図は、実施例 1 のマグネシウムアルミ

ニウムハイドロオキシニトレート水和物、

第 2 図は、実施例 7 のジンクハイドロオキシオキサレート水和物である。

横軸は $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 線を使用した場合の回折角 (2θ)、縦軸は回折強度 (カウンター/秒) を表わす。

第1図



第2図

